

ORGANIC ADDITIVES CONTROLLING ZINC DEPOSITION FROM ALKALINE SOLUTIONS

Jan Smejkal

Master (2), FEEC BUT

E-mail: xsmejkal18@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Ladislav Chladil

E-mail: chladil@feec.vutbr.cz

Abstract: This work is focused on the study of the effect of selected additives on zinc deposition in alkaline electrolyte for the purpose of using the additives in zinc based battery. Deposition was performed on tinplate in 6 mol/dm³ KOH solution saturated by ZnO and with the addition of organic additives (Slovasol 2520/2, Tween 20, CTAB and Lugalvan G35). All selected additives were examined with the focus on the morphology of zinc deposit and with respect to their ability of dendritic growth suppression. Zinc morphology was studied using an electron microscope and an X-ray diffractometer.

Keywords: Zinc morphology, deposition, additives, dendritic growth

1 ÚVOD

Dlouhodobé skladování a uchovávání energie je v dnešní době velmi zásadním tématem kvůli stále se zvyšujícímu procentuálnímu zastoupení alternativních zdrojů v celkové produkci elektrické energie, nutnosti efektivně a hospodárně pokrývat rozdílnou denní a noční spotřebu elektrické energie, uchovávat přebytečnou energii a dodávat energii v případě jejího nedostatku. Rozvoj akumulátorů výrazně probíhá v oblasti přenosných aplikací, u kterých není přímé spojení mezi produkcí a spotřebou elektrické energie. Dále v oblastech, kde jsou vysoké požadavky na velkou kapacitu článků a jejich spolehlivost jako například u elektromobilů, kde parametry článků udávají efektivitu celého systému. Všechny tyto okolnosti vedou k vývoji stále nových typů akumulátorů. Články zinek-vzduch jsou do budoucna velmi perspektivní jak pro svoje vlastnosti, nízkou cenu a také pro minimální dopad na životní prostředí. Velkou výhodou baterie zinek-vzduch je vysoké napětí, které může teoreticky dosáhnout až 1,65 V. Další výhodou je velká hustota naakumulované energie, která dosahuje teoretických hodnot kolem 1000 Wh/kg, což je téměř pětikrát vyšší hodnota než u Li-Ion akumulátorů [1]. Zinek-vzduch baterie jsou snadno a s vysokou účinností recyklovatelné. Zásadním problémem, se kterým se zinek-vzduch akumulátory potýkají, je dendritický růst, který zásadně snižuje životnost těchto akumulátorů. Při dendritickém růstu probíhá na zinkové elektrodě nárůst krystalů, které zapříčiňují zmenšování kapacity akumulátoru a mohou vést až k jeho úplnému zničení [2].

Během katodické polarizace zinkové elektrody se na elektrodě začnou redukovat zinkové ionty na kovový zinek. Při polarizaci dochází k ukládání rozpuštěného zinku v elektrolytu na proudový kolektor záporné elektrody. Reaktanty jsou ve formě zinkových iontů Zn(OH)_4^{2-} v elektrolytu a na elektrodě ve formě ZnO [3]. Celková morfologie deponované struktury je silně závislá na proudové hustotě, při kterém dochází k dendritickému růstu. Potlačení dendritického růstu je možné za podmínek podporujících transport zinkových iontů, jako je zvýšení koncentrace iontů zinku v elektrolytu, nízká viskozita elektrolytu nebo přidáním aditiv.

Přítomnost povrchově aktivních látek může začít zpomalovat depozici zinku, protože se předpokládá, že částice povrchově aktivních látek by měly být na stejné úrovni jako ionty zinku. Vliv na rychlost přenosu elektronů má také blokování aktivních míst pomocí povrchově aktivních látek [4].

2 MĚŘENÍ

Před provedením experimentů bylo třeba předem připravit elektrody a roztoky s přidanými aditivy. Elektrody byly vystříhány z tenkého cínového plechu o tloušťce 0,5 mm. Pracovní část elektrody byla o velikosti 2,25 cm². Na část elektrody, která nebyla určena pro depozici Zn, byl připájen mosazný drát, který byl od pracovní části elektrody odizolován izolačním materiálem.

Základní roztok byl vytvořen rozpuštěním 37,35 g ZnO v 1000 ml 6 mol/l roztoku KOH. Roztok byl blízko nasyceného stavu. K tomuto stavu dochází v elektrolytu alkalických baterií na konci vybíjení akumulátoru. Do tohoto základního roztoku byla následně přimíchána jednotlivá aditiva o koncentraci 500 ppm. Jednotlivá aditiva a podrobnější informace o jejich použití, složení a výrobcích jsou uvedeny v Tab. 1.

Obchodní název	Chemické složení	Podrobnější informace
Slovasol 2520/2	Alkylpolyethylene glycol ethers	Je hojně využíván jako korozní inhibitor a také v kosmetickém průmyslu
Lugalvan G35	Polyethyleneimine	Je využíván jako leštadlo zinkových lázní v galvanickém průmyslu.
Tween 20	Polyoxyethylenesorbitan	Neinogenní detergent široce používaný v kosmetickém průmyslu.
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide	Je široce užíván při syntéze zlatých nanočástic.

Tabulka 1: Chemické složení a popis využití vybraných aditiv.

Depozice byla prováděna v tříelektrodevém zapojení. Depozice zinku byla realizována při proudu 5 mA/cm² po dobu 50 minut. Tento čas byl zvolen z důvodu nutnosti překročit iniciační čas vzniku dendritů. Proti-elektroda byla tvořena niklovou sítkou o 2,5 × větší ploše než elektroda pracovní. Pracovní elektroda byla vytvořena cínová elektroda a referenční elektroda byla tvořena Zn drátem.

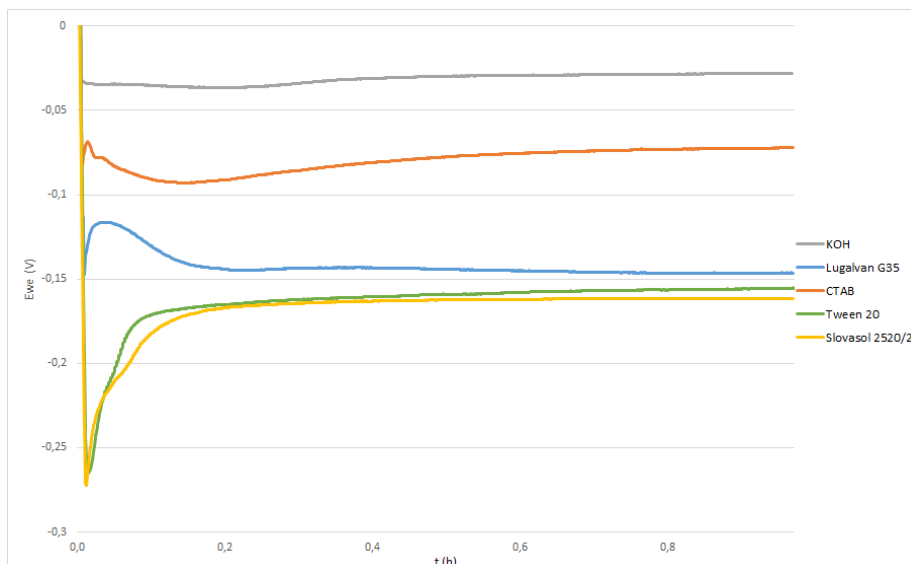
Deponované zinkové struktury byly následně zkoumány pomocí elektronovém mikroskopu rentgenového difraktometru. Elektronový mikroskop byl využit primárně pro vizuální porovnání deponovaných struktur. Difraktometr byl využit pro zjištění přednostních orientací Zn krystalů a pro změření difrakčních spekter. Nastavení XRD pro měření bylo divergenční šterbina o velikosti 0,01 a k β filtr o velikosti 0,03. Rozsah měření difrakčních spekter byl 20–120° a rychlost měření 2° za minutu.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

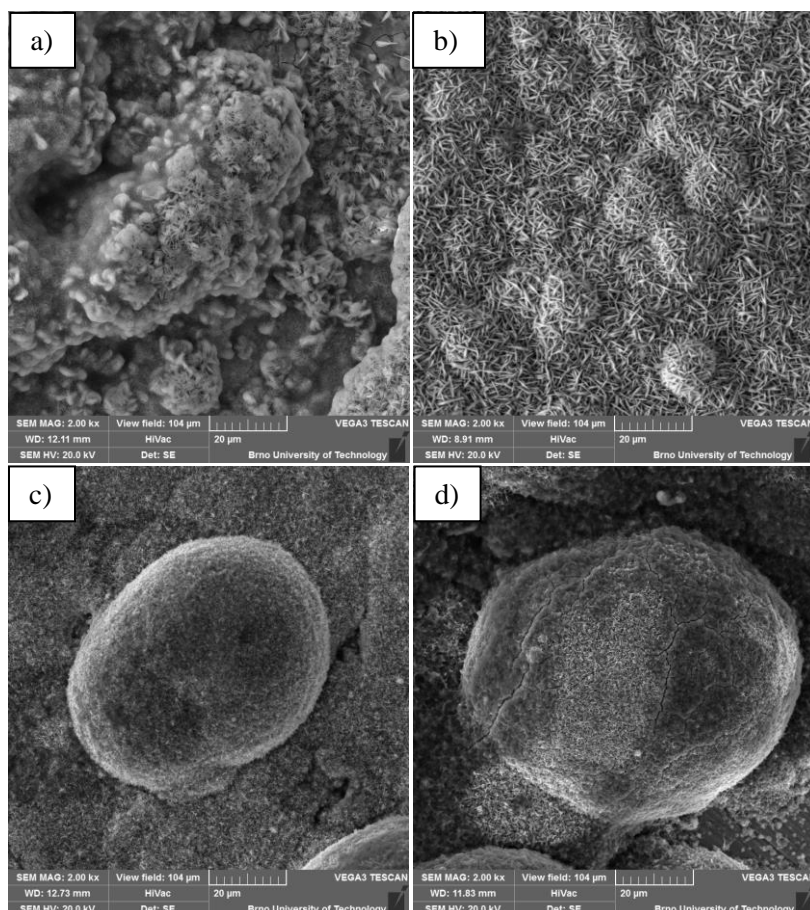
Nabíjení baterie by mohlo probíhat buď v režimu konstantního proudu, nebo konstantního potenciálu. Pro měření byla zvolena metoda konstantního proudu kvůli snazšímu vyhodnocení změn morfologie zinkového depozitu. Změny morfologie depozitu (dendritický růst) mohou být zjištěny pomocí poklesu potenciálu.

Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodevém zapojení je uveden na Obrázku 1. Potenciál se ustálil po 250 s a od této doby nedošlo k výrazné změně potenciálu po celou dobu experimentu. U aditiv Tween 20 a Slovasol 2520/2 můžeme pozorovat největší nárůst přepětí kolem 170 mV. V případě aditiva Lugalvan G35 je možné pozorovat v první části průběhu výrazný pokles, a to o 40 mV. Tento pokles se po 15 minutách ustálí. U aditiva CTAB je možné pozorovat největší pokles potenciálu vůči zinkové elektrodě a k nejmenšímu nárůstu potenciálu vůči roztoku KOH bez přidaných aditiv.

U nízkých proudových hustot (5 mA/cm²) je možné pozorovat vytváření mechových struktur. Tato mechová struktura je tvořena při depozici bez přidaných aditiv. Na Obrázku 2 můžeme pozorovat značné ovlivnění struktury depozitu vybranými aditivy.

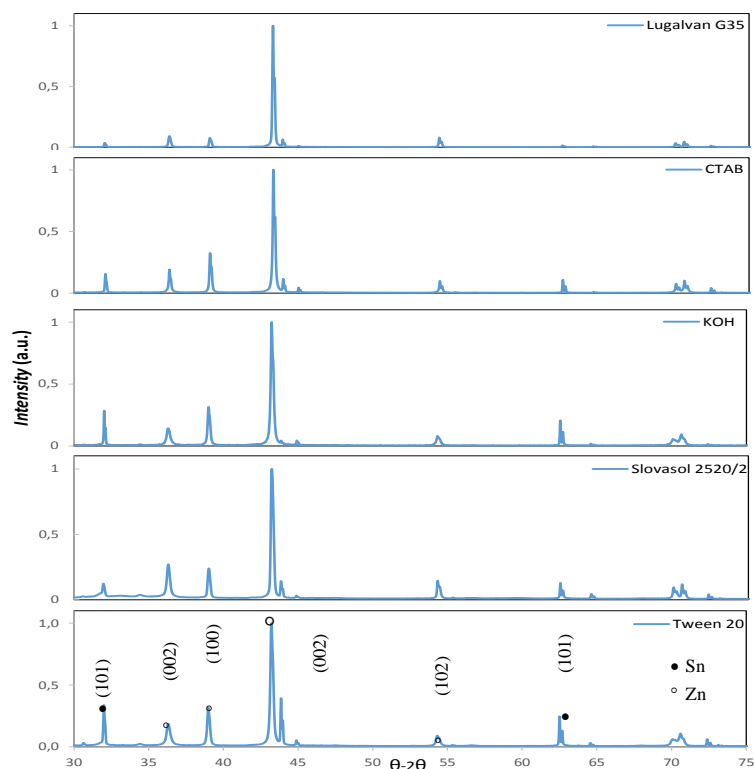


Obrázek 1: Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodeovém zapojení pro roztoky s přidáním aditiv o koncentraci 500 ppm při proudových hustotách 5 mA/cm^2 .



Obrázek 2: Struktura depozitů při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm^2 . V roztoku 6 mol/l KOH a 37,35 g/l ZnO s přidáním aditiv o koncentraci 500 ppm. Snímky při zvětšení 2000×. Aditiva a) CTAB, b) Lugalvan G35, c) Slovasol 2520/2 a d) Tween 20.

Na Obrázku 3 můžeme vidět difrakční spektra deponovaných struktur v KOH bez přidání aditiv a v roztocích s přidáním aditiv.



Obrázek 3: Difrakční spektra pro vzorky s přidanými aditivami.

4 ZÁVĚR

Vybraná aditiva mají významný vliv na morfologii deponovaného zinku při proudových hustotách 5 mA/cm². Všechna aditiva měla vliv na odstranění nerovnoměrně rostoucích mechových struktur, které se tvoří zejména při nízkých proudových hustotách. V případě aditiv CTAB, Tween 20 a Slovasol 2520/2 bylo možné pozorovat nárůst krystalových shluků, u aditiva Lugalvan G35 bylo možné pozorovat vysoce porézní strukturu po celém povrchu zinkové elektrody. U aditiva Tween 20 byl pozorován nárůst shluků velmi porézních tyčinek, které rostly rovnoměrně ve všech směrech. U aditiva CTAB byl pozorován rovnoměrný nárůst slabě porézního depozitu po celé ploše elektrody. V případě aditiva Slovasol 2520/2 byl pozorován nárůst neporézních shluků krystalů. Z výše uvedených důvodů se jako nejvhodnější aditiva jeví Lugalvan G35 a Tween 20. U těchto aditiv bylo pozorováno největší potlačení nerovnoměrně rosteného mechového depozitu.

REFERENCE

- [1] LI, Yanguang a Hongjie DAI. Recent advances in zinc–air batteries. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2014, 12.1.2014, 43(15), 5257-5275. DOI: 10.1039/C4CS00015C. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00015C>.
- [2] LINDEN D., REDDY T. B. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-713-5978-8.
- [3] EINERHAND, R. E. F. Zinc Electrode Shape Change. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1991, **138**(1). DOI: 10.1149/1.2085582. ISSN 00134651. Drahanský, M., Orság, F.: Biometric Security Systems: Robustness of the Fingerprint and Speech Technologies. In: BT 2004 - International Workshop on Biometric Technologies, CA, 2004, s. 99-103.
- [4] LAN, C.J., C.Y. LEE a T.S. CHIN. Tetra-alkyl ammonium hydroxides as inhibitors of Zn dendrite in Zn-based secondary batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2007, **52**(17), 5407-5416. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.02.063. ISSN 00134686.